

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 93 15110

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : B 01 J 7/00, 19/08, B 05 D 3/04, H 01 T 19/00, 23/00,  
C 23 C 16/00, H 01 S 3/00

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.12.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 16.06.95 Bulletin 95/24.

⑤8 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme  
pour l'Etude et l'Exploitation des procédés Georges  
Claude — FR.

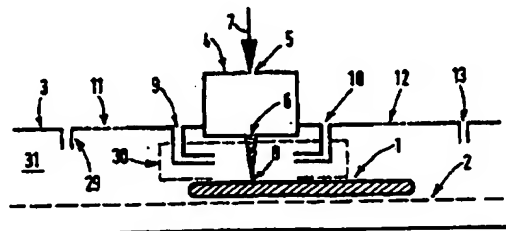
⑦2 Inventeur(s) : Dumas Jean-Louis, Sindzingre Thierry,  
Villermet Alain et Renault Philippe.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : L'Air Liquide Service Brevets & Marques.

⑤4 Procédé et dispositif de création d'une atmosphère d'espèces gazeuses excitées ou instables.

⑤7 L'invention concerne un procédé d'élaboration d'une  
atmosphère gazeuse comprenant des espèces gazeuses  
excitées ou instables X selon lequel la dite atmosphère est  
obtenue, à une pression voisine de la pression atmosphéri-  
que, par transfert d'énergie entre un mélange gazeux primi-  
aire (8) et un mélange gazeux adjacent (9, 10), le mé-  
lange gazeux primaire étant obtenu à la sortie (6) de gaz  
d'au moins un appareil (11, 4, 12) de formation d'espèces  
gazeuses excitées ou instables dans lequel a été trans-  
formé un mélange gazeux initial (7), le mélange gazeux pri-  
maire étant substantiellement dépourvu d'espèces électri-  
quement chargées, le mélange gazeux adjacent qui  
comprend au moins un précurseur gazeux de l'espèce X  
est substantiellement dépourvu de CO<sub>2</sub> et n'a pas transité  
par ledit appareil.



FR 2 713 511 - A1



BEST AVAILABLE COPY

**Procédé et dispositif de création d'une atmosphère d'espèces gazeuses excitées ou instables**

5 La présente invention concerne les atmosphères ou mélanges gazeux contenant des espèces gazeuses excitées ou instables, utilisés notamment :

- en analyse de gaz pour la détection d'impuretés par exemple par spectroscopie optique d'émission,
- dans les lasers excimeres,
- pour les traitements de surfaces solides, qu'ils soient par exemple utilisés
- 10 comme précurseurs de dépôts solides sur substrats (notamment à partir de sources organométalliques) ou encore comme précurseurs pour la gravure de semi-conducteurs en micro-électronique,
- en chimie (notamment pour des applications d'environnement), pour la création d'espèces (telles que OH<sup>\*</sup>, N atomique, O<sub>3</sub>, H atomique, etc..) chimiquement très
- 15 actives, par exemple de fort pouvoir oxydant, utilisées pour la destruction de polluants tels que par exemple des hydrocarbures halogénés.

Ainsi, en ce qui concerne l'exemple de l'analyse des mélanges gazeux, les méthodes d'analyse de gaz basées sur ce principe d'émission optique reposent sur l'excitation des impuretés que l'on souhaite détecter dans le mélange à analyser, et la

20 détection par un monochromateur du spectre de lumière émis par le mélange lors de sa désexcitation.

Pour ce qui est des applications laser, les espèces gazeuses excitées sont classiquement utilisées dans des lasers excimeres selon un principe qui est rappelé dans le document "Topics in Applied Physics, Excimer Lasers, Vol 30, édité par Ch.

25 K. Rhodes, 1984, Springer-Verlag", selon lequel des espèces excitées telles que RX<sup>\*</sup> sont créés (où R représente un gaz rare et où X est par exemple représenté par le chlore ou encore le fluor ou tout atome halogéné), leur redissociation en R et X entraînant la libération de photons.

Les procédés couramment pratiqués dans ce domaine des lasers excimeres réalisent à la fois l'excitation des mélanges et leur traitement optique au sein de la

30 décharge, ce qui n'est pas sans poser des difficultés quant à la fiabilité de tels équipements.

Dans le domaine des traitements de surfaces solides, on peut citer un premier exemple qui concerne les dépôts solides sur substrat (notamment métalliques mais

35 aussi organiques tels que des polymères). Cet exemple met en évidence de nombreuses applications possibles de telles espèces gazeuses excitées ou instables, par exemple pour le dépôt de fer à partir de précurseurs de Fe(CO)<sub>5</sub> (en passant par la création d'espèces excitées Fe<sup>\*</sup>), le dépôt de nitrures de titane ou encore de nitrures de

bore à partir de précurseurs de  $\text{TiCl}_4$  ou de diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$ , ou encore les dépôts effectués dans l'industrie des semi-conducteurs à partir de précurseurs gazeux d'arsenic, de phosphore, de germanium (tels que l'arsine, la phosphine, le germane).

5 Ces dépôts sont actuellement le plus souvent réalisés sous plasma, par des techniques dites CVD (pour Chemical Vapor Deposition) dans des conditions de basse pression, qui constituent incontestablement une contrainte, en particulier dans le cas des grandes surfaces de substrat produites en grande quantité. La mise en oeuvre de tels procédés à pression réduite représente par ailleurs un surcoût non négligeable, du fait du coût des équipements de vide et de la maintenance élevée qui leur est associée.

10 Ils présentent par ailleurs, pour le cas des semi-conducteurs, des inconvénients liés au fait que le substrat passe à l'intérieur de la décharge, qu'il rencontre donc un plasma qui comme son nom l'indique contient des espèces électriquement chargées, parfois préjudiciables à l'intégrité des dispositifs fabriqués. De plus, les précurseurs gazeux utilisés pour effectuer de tels dépôts passent aussi au sein de la décharge, d'où  
15 le risque d'effectuer des dépôts parasites, par exemple d'oxyde de silicium, sur les électrodes de l'appareillage.

Un second exemple illustrant cette catégorie "traitements de surfaces solides" est précisément souvent en relation avec l'industrie des semi-conducteurs : il concerne l'utilisation d'espèces excitées ou instables pour la gravure de dépôts précédemment effectués. Les précurseurs concernés seront alors notamment  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$ , ou encore les  
20 précurseurs du genre  $\text{X}_2$  (où X est un atome d'halogène, comme par exemple  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{F}_2$  ...), du genre  $\text{HX}$  (où ici encore X est un atome d'halogène, donc par exemple  $\text{HBr}$ .,  $\text{HF}$ ..), ou encore du genre  $\text{RY}$  (hydrocarbures halogénés tels que  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_4$  ..).

Si l'on considère enfin l'exemple des applications en chimie (notamment la  
25 chimie de l'environnement), des espèces excitées de fort pouvoir d'oxydation ou plus généralement de forte activité chimique telles que  $\text{OH}^*$ , l'oxygène atomique, l'hydrogène atomique, l'azote atomique, l'ozone etc.. sont particulièrement attractives pour la destruction de polluants gazeux tels les  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , ou encore les hydrocarbures  $\text{C}_x\text{H}_y$ , notamment halogénés tels  $\text{CCl}_4$ . Actuellement, pour de telles  
30 applications, l'espèce excitée  $\text{OH}^*$  fait l'objet d'expérimentations significatives, l'espèce étant créée en phase liquide par photochimie.

Dans un contexte plus général, la demanderesse a, dans la demande de brevet français déposée sous le n° 92.07486, dont le contenu est supposé intégré ici pour  
référence, récemment proposé un dispositif de formation de molécules gazeuses excitées ou instables, fonctionnant sensiblement à la pression atmosphérique.  
35

Dans ce contexte, la présente invention a pour objet de proposer un procédé amélioré d'élaboration d'une atmosphère gazeuse comprenant des espèces gazeuses

excitées ou instables X (que l'espèce soit par exemple du genre atomique ou excitée X'), permettant :

- d'opérer sensiblement à pression atmosphérique,
- d'offrir une densité énergétique améliorée,
- 5 - d'éviter que le précurseur gazeux utilisé pour générer l'espèce X ne soit mis en situation de donner lieu à des réactions (telles que dépôts ou détérioration ou dissociations intempestives) à l'intérieur du dispositif utilisé pour effectuer l'excitation,
- de pouvoir travailler si besoin est à basse température
- selon l'utilisation ultérieure de ces espèces, d'éviter que des parties sensibles du
- 10 système considéré (qu'il s'agisse d'optique, de miroirs, d'un substrat subissant un dépôt ...) ne soient en contact direct avec un plasma (espèces chargées),
- lorsque l'atmosphère considérée est destinée au traitement ultérieur d'un substrat, une grande flexibilité de distance entre le substrat à traiter et le dispositif utilisé pour effectuer ce traitement.

15 Pour ce faire, le procédé d'élaboration d'une atmosphère gazeuse comprenant des espèces gazeuses excitées ou instables X selon l'invention, se caractérise en ce que la dite atmosphère est obtenue, à une pression voisine de la pression atmosphérique, par transfert d'énergie entre un mélange gazeux primaire et un mélange gazeux adjacent, le mélange gazeux primaire étant obtenu à la sortie de gaz d'au moins un appareil de

20 formation d'espèces gazeuses excitées ou instables dans lequel a été transformé un mélange gazeux initial, le mélange gazeux primaire étant substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées, le mélange gazeux adjacent qui comprend au moins un précurseur gazeux de l'espèce X est substantiellement dépourvu de CO<sub>2</sub> et n'a pas transité par ledit appareil.

25 L'appareil selon l'invention est constitué par tout dispositif permettant "d'exciter" un mélange gazeux initial, pour obtenir, en sortie de gaz du dit appareil, un autre mélange gazeux comportant des espèces gazeuses instables ou excitées, ce dernier mélange gazeux étant substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées, donc d'ions et d'électrons.

30 On entend par "pression voisine de la pression atmosphérique" selon l'invention, une pression se situant dans l'intervalle  $[0,1 \times 10^5 \text{ Pa}, 3 \times 10^5 \text{ Pa}]$ .

Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, l'atmosphère gazeuse selon l'invention est obtenue par la combinaison du mélange gazeux primaire obtenu en sortie d'un tel appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, qui

35 comprend donc de telles espèces gazeuses excitées ou instables, et du mélange gazeux adjacent, le mélange gazeux primaire transférant toute ou partie de son énergie au précurseur gazeux de l'espèce X présent dans le mélange gazeux adjacent. Le précurseur gazeux considéré n'ayant pas transité par l'appareil, le risque de

phénomènes réactionnels se produisant à l'intérieur de la décharge (par dépôts d'oxydes de silicium pour le cas d'un précurseur de silane) est de ce fait éliminé.

Selon une des mise en oeuvre de l'invention, le mélange gazeux initial comprend un gaz inerte et/ou un gaz réducteur et/ou un gaz oxydant.

5 Le gaz inerte peut par exemple consister en de l'azote, de l'argon, de l'hélium ou tout autre gaz rare, ou un mélange de tels gaz inertes. Le gaz réducteur peut par exemple consister en de l'hydrogène, du  $\text{CH}_4$  ou encore de l'ammoniac ou un mélange de tels gaz réducteurs. Le gaz oxydant peut quant à lui par exemple consister en de l'oxygène, ou du  $\text{CO}_2$ , ou encore du  $\text{N}_2\text{O}$  ou un mélange de tels gaz oxydants. La liste  
10 de gaz donnés dans chaque catégorie n'étant bien entendu qu'indicative, nullement limitative.

On entend par "précurseur gazeux de l'espèce X" tout composé gazeux pouvant donner lieu, après excitation en présence des espèces gazeuses excitées ou instables du mélange gazeux primaire, à la production de l'espèce X considérée (que l'espèce X soit  
15 du type atomique comme l'oxygène atomique O ou excitée  $\text{X}^*$  telle que par exemple  $\text{OH}^*$ ). Ainsi, dans le cas des espèces  $\text{OH}^*$  le précurseur utilisé pourra être par exemple  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  ou encore un mélange de ces deux gaz. Si l'on considère le cas des organométalliques, le précurseur gazeux utilisé pour obtenir des espèces  $\text{Fe}^*$  pourra être par exemple  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Pour la création d'espèces excitées du genre  $\text{RX}^*$  (où R  
20 représente un gaz rare et où X représente un atome d'halogène), on pourra par exemple utiliser des précurseurs gazeux tels que  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , ou  $\text{Cl}_2$ , ou encore  $\text{NF}_3$  etc...qui appartiennent de façon plus générale au groupe constitué de  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$ , ou encore les précurseurs du genre  $\text{X}_2$  (où X est un atome d'halogène, comme par exemple  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{F}_2$  ...), du genre  $\text{HX}$  (où ici encore X est un atome d'halogène, donc par exemple  $\text{HBr}$ ,  
25  $\text{HF}$ ..), ou encore du genre  $\text{RY}$  (hydrocarbures halogénés tels que  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_4$  ..).

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, le dit appareil, dans lequel est transformé ledit mélange gazeux initial, est le siège d'une décharge électrique créée entre une première électrode et une seconde électrode, une couche d'un matériau diélectrique étant appliquée sur la surface d'au moins une des électrodes, en regard de  
30 l'autre électrode, le dit mélange gazeux initial traversant la décharge transversalement aux électrodes.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, l'énergie mise en oeuvre dans le dit appareil, ramenée à l'unité de surface de diélectrique, sera alors avantageusement supérieure à  $1 \text{ W/cm}^2$ , et préférentiellement supérieure à  $10 \text{ W/cm}^2$ .

35 Selon un des aspects de l'invention, la dite atmosphère est ultérieurement analysée, par exemple par spectroscopie optique en émission. Le mélange gazeux initial pourra alors par exemple être constitué de ou comporter de l'argon. Le mélange adjacent pourra comprendre alors toute impureté gazeuse dont on souhaite détecter la

présence dans ce mélange, comme par exemple  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2O$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ , les hydrocarbures  $C_xH_y$  ou encore toute autre impureté métallique volatile, ou un mélange de certaines de ces espèces.

5 Selon un autre aspect de l'invention, la dite atmosphère gazeuse est utilisée pour la destruction de polluants gazeux.

On entend par polluants gazeux, selon l'invention, les  $NO_x$ , les  $SO_x$ , les hydrocarbures de tout type, notamment les hydrocarbures halogénés tels que par exemple  $CCl_4$ . Ces polluants gazeux pourront par exemple être présents dans le mélange gazeux adjacent.

10 Selon une des mises en oeuvre de l'invention, l'atmosphère gazeuse comprend alors des espèces situées dans l'ensemble constitué des espèces  $OH^*$ , l'oxygène atomique  $O$ , l'hydrogène atomique  $H$ , l'azote atomique  $N$ , l'oxygène excité  $O_2^*$ ,  $NH_2$ . Le mélange gazeux adjacent comprendra alors avantageusement de l'oxygène ou de la vapeur d'eau, ou un mélange de ces deux gaz, et le cas échéant, au moins un gaz neutre.

15 Selon un autre aspect de l'invention, la dite atmosphère gazeuse est utilisée pour effectuer un dépôt solide sur un substrat, le dit mélange gazeux adjacent comprenant alors au moins un gaz de l'ensemble constitué par les hydrocarbures (de formule générale  $C_xH_y$ ), les hydrures gazeux (tels que par exemple silane, disilane, phosphine, arsine, germane ou encore les chlorosilanes) et les organométalliques (par exemple  $Fe(CO)_5$ ,  $TiCl_4$ ,  $Si(OC_2H_5)_4$  etc....).

20 Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, le substrat considéré ne sera en contact qu'avec la sortie de gaz de l'appareil considéré, il n'aura pas "séjourné" dans l'appareil.

25 Selon une des mises en oeuvre de l'invention, le substrat à traiter est amené en regard de la sortie de gaz du dit appareil, le cas échéant en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils placés en parallèle sur la largeur du substrat et/ou successivement en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils placés en série, par un système de convoyage traversant un espace intérieur délimité par un tunnel ou un ensemble de capotage, isolé de l'atmosphère environnante, ledit tunnel ou ensemble étant raccordé

30 de façon étanche audit appareil ou incluant le dit appareil.

On pourra alors avantageusement réaliser un zonage de l'atmosphère de traitement rencontrée successivement par le substrat à traiter le long du convoyeur, de la façon suivante :

35 a) au moins un des dits appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables transforme un mélange gazeux initial différent de celui transformé par l'appareil le précédant dans le dit tunnel ou ensemble, et/ou

b) le mélange gazeux adjacent mis en oeuvre au niveau d'au moins un des dits appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables est différent de celui mis en oeuvre au niveau de l'appareil le précédant dans le dit tunnel ou ensemble.

5 Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, les étapes a) et b) pourront avoir lieu au niveau d'un même appareil.

Selon un autre aspect de l'invention, le dit mélange gazeux initial comprend au moins un gaz rare (tel que argon, hélium ou encore xénon) et le dit mélange gazeux adjacent comprend un des gaz du groupe constitué de  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$ , ou encore les précurseurs du genre  $\text{X}_2$  (où X est un atome d'halogène, comme par exemple  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{F}_2$  ...), du genre  $\text{HX}$  (où ici encore X est un atome d'halogène, donc par exemple  $\text{HBr}$ .,  $\text{HF}$ ..), ou encore du genre  $\text{RY}$  (hydrocarbures halogénés tels que  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_4$  ..), permettant d'utiliser l'atmosphère gazeuse ainsi constituée notamment pour un laser, dans des conditions très avantageuses où l'on peut ne disposer l'optique correspondante qu'en sortie de l'appareil, pas au sein de la décharge.

15 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention, ressortiront de la description suivante de modes de réalisation, donnés à titre illustratif mais nullement limitatif, faits en relation avec les dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique d'un dispositif simplifié convenant pour la mise en oeuvre de l'invention dans une application de dépôt sur un  
20 substrat.

- la figure 2 est une représentation schématique d'un mode de réalisation de l'invention comprenant un tunnel.

- la figure 3 est une représentation schématique en section d'un appareil de formation d'espèces gazeuses instables ou excitées convenant pour la mise en oeuvre de  
25 l'invention.

Est schématisé, sur la figure 1 en 4, un appareil de formation d'espèces gazeuses instables ou excitées, alimenté en son entrée de gaz 5 par un mélange gazeux initial 7. Est obtenu en sortie de gaz 6, un mélange gazeux primaire 8. Un substrat 1 placé en regard de cette sortie de gaz 6 voit par ailleurs un mélange adjacent qui arrive, sur le  
30 mode de réalisation représenté, par deux entrées de gaz 9, 10, ce mélange adjacent ne transitant pas par l'appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables 4.

On a symbolisé sur cette figure 1, par le rectangle en tirets 30, la zone où interagissent les mélanges de gaz primaire et adjacent de façon par exemple à réaliser le dépôt sur le substrat 1.

35 On reconnaît sur la figure 2, qui est un mode de réalisation particulier de l'invention, un tunnel 3 délimitant un espace intérieur 31, dans lequel est convoyé le substrat à traiter 1, grâce à un moyen de convoyage 2.

Le substrat 1 est amené en regard de la sortie de gaz 6 d'un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables 4 où il entre en contact avec le mélange gazeux primaire 8 obtenu à partir du mélange initial 7 et avec le mélange adjacent qui entre par des entrées de gaz 9 et 10, ce mélange adjacent n'ayant lui pas transité par l'appareil 4.

Ici encore, on a schématisé par le rectangle en tirets 30, la zone d'interaction entre le mélange gazeux primaire 8 et le mélange adjacent arrivant par les entrées de gaz 9 et 10.

Le mode de réalisation représenté sur la figure 2 permet de traiter le substrat 1 par plusieurs appareils de formation d'espèces gazeuses instables ou excitées placés en série, les appareils placés en 11 et 12 n'ayant pas été représentés, le numéro 13 illustre un exemple d'entrée supplémentaire de mélange adjacent.

L'installation est par ailleurs pourvue, le cas échéant, d'un moyen de chauffage de la pièce 1, non représenté sur la figure 2. On pourra par exemple envisager, pour ce moyen de chauffage, des lampes infra rouge présentes dans le tunnel, ou un chauffage par convection (parois chaudes du tunnel) ou encore le fait que la pièce soit posée sur un porte-substrat chauffant.

On reconnaît sur la figure 3, qui représente schématiquement une section d'un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables convenant pour la mise en oeuvre de l'invention, une première électrode tubulaire 14 formée par exemple par une face interne d'un bloc métallique 15, et dans laquelle est disposé, concentriquement, un ensemble d'un tube en matériau diélectrique 16, par exemple en céramique, sur la face interne duquel est déposée, par métallisation, une deuxième électrode 17 (exagérément épaissie sur la figure 3 pour une meilleure compréhension).

L'ensemble du diélectrique 16 et de la deuxième électrode 17 définis ainsi avec la première électrode 14, un passage tubulaire de gaz 18, et intérieurement, un volume interne 19 dans lequel on fait circuler un réfrigérant, avantageusement un Fréon pour son caractère électronégatif ou encore de l'eau permutée.

Le passage de gaz interne 18 a une extension axiale inférieure à 1 m, typiquement inférieure à 50 cm, et son épaisseur radiale  $e$  n'excède pas 3 mm et est typiquement inférieure à 2,5 mm. Le bloc 15 comporte diamétralement opposées, deux fentes longitudinales 20 et 21, formant respectivement l'entrée du gaz initial à exciter dans le passage 18 et la sortie du flux de gaz primaire comportant des espèces excitées ou instables.

Les fentes 20 et 21 s'étendent sur toute la longueur axiale de la cavité 18 et ont, pour le mode de réalisation représenté, une hauteur qui n'excède pas l'épaisseur  $e$  et est typiquement sensiblement identique à cette dernière.



Le corps 15 est formé avantageusement, à la périphérie de la première électrode 14, avec une pluralité de conduits 22 pour le passage d'un réfrigérant, par exemple de l'eau.

5 L'entrée de gaz 20 communique avec une chambre ou plénum d'homogénéisation 23 formée dans un boîtier 24 accolé au bloc 15 et comportant une tubulure 25 d'amenée de mélange gazeux initial, à une pression comprise dans l'intervalle  $[0,3 \times 10^5 \text{ Pa}, 3 \times 10^5 \text{ Pa}]$  en provenance d'une source de mélange gazeux initial 26.

10 Les électrodes sont reliées à un générateur électrique haute tension et haute fréquence 27 fonctionnant à une fréquence supérieure à 15 kHz et délivrant une puissance par exemple de l'ordre de 10 kW. Comme signalé précédemment, on pourra d'ailleurs avantageusement exprimer cette puissance délivrée par le générateur en la ramenant à la surface de diélectrique (c'est à dire à l'unité de surface de l'électrode diélectrique).

15 Le flux gazeux contenant les espèces excitées disponible à la sortie 21 est adressé à un poste utilisateur 28, par exemple pour le dépôt d'une couche sur un substrat.

Une installation telle que celle représentée en relation avec la figure 2, comprenant un unique appareil 4 de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables tel que celui décrit en relation avec la figure 3 a été utilisé pour réaliser deux exemples de mise en oeuvre de l'invention dans le domaine des dépôts sur substrat.

20 Selon un premier exemple de mise en oeuvre, un dépôt d'oxyde de silicium a été effectué sur un substrat en acier inoxydable, à une température de 300 °C. Pour cela, un mélange initial constitué de 50 % d'hydrogène dans l'azote a été transformé dans l'appareil 4, le mélange gazeux adjacent était obtenu en faisant barboter de l'azote dans un récipient contenant une source liquide de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . La densité d'énergie mise en oeuvre sur le diélectrique était de l'ordre de  $15 \text{ W/cm}^2$ . La distance substrat/sortie de gaz de l'appareil était de l'ordre de 5 mm.

30 Selon un second exemple de mise en oeuvre, on a utilisé dans l'appareil 4 un mélange initial constitué de 50 % d'hydrogène, et pour mélange adjacent un mélange à 10 % de  $\text{CH}_4$  dans l'azote, de façon à réaliser, sur un substrat en acier inoxydable, un dépôt de carbone amorphe hydrogéné. Les conditions de densité d'énergie dans l'appareil et de distance substrat/sortie de gaz de l'appareil étaient les mêmes que dans l'exemple précédent. Le substrat était ici chauffé à une température de 800 °C.

35 Quoique la présente invention ait été décrite en relation avec des modes de réalisation particuliers, elle ne s'en trouve pas limitée pour autant mais est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art dans le cadre des revendications ci-après.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé d'élaboration d'une atmosphère gazeuse comprenant des espèces gazeuses excitées ou instables X, caractérisé en ce que la dite atmosphère est obtenue, à une pression voisine de la pression atmosphérique, par transfert d'énergie entre un mélange gazeux primaire (8) et un mélange gazeux adjacent (9, 10), le mélange gazeux primaire étant obtenu à la sortie (6) de gaz d'au moins un appareil (11, 4, 12) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables dans lequel a été transformé un mélange gazeux initial (7), le mélange gazeux primaire étant substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées, le mélange gazeux adjacent qui comprend au moins un précurseur gazeux de l'espèce X est substantiellement dépourvu de CO<sub>2</sub> et n'a pas transité par ledit appareil.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dit mélange gazeux initial comprend un gaz inerte et/ou un gaz réducteur et/ou un gaz oxydant.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le dit appareil, dans lequel est transformé ledit mélange gazeux initial, est le siège d'une décharge électrique créée entre une première électrode (14) et une seconde électrode (17), une couche (16) d'un matériau diélectrique étant appliquée sur la surface d'au moins une des électrodes (17), en regard de l'autre électrode, et en ce que le dit mélange gazeux initial traverse la décharge transversalement aux électrodes.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'énergie mise en oeuvre dans le dit appareil, ramenée à l'unité de surface de diélectrique, est supérieure à 1 W/cm<sup>2</sup>, préférentiellement supérieure à 10 W/cm<sup>2</sup>.

5. Utilisation de l'atmosphère gazeuse obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour l'analyse de gaz.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que le dit mélange gazeux initial comprend de l'argon.

7. Utilisation selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que le dit mélange adjacent comprend au moins un des gaz compris dans l'ensemble constitué de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

8. Utilisation de l'atmosphère gazeuse obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour la destruction de polluants gazeux.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que la dite atmosphère gazeuse comprend au moins une des espèces situées dans l'ensemble constitué de OH<sup>•</sup>, l'oxygène atomique, l'hydrogène atomique, l'azote atomique, l'oxygène excité O<sub>2</sub><sup>•</sup>, NH<sub>2</sub>.

10. Utilisation selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le dit mélange gazeux adjacent comprend de l'oxygène ou de la vapeur d'eau ou un mélange de ces deux gaz, et le cas échéant, un gaz neutre.

5 11. Utilisation selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que le dit mélange gazeux adjacent comprend en outre au moins un des gaz de l'ensemble constitué des NOx, des SOx, des hydrocarbures et des hydrocarbures halogénés.

10 12. Utilisation de l'atmosphère gazeuse obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour effectuer un dépôt solide sur un substrat, caractérisé en ce que le dit mélange gazeux adjacent comprend au moins un gaz de l'ensemble constitué par les hydrocarbures, les hydrures gazeux et les organométalliques.

15 13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que le substrat à traiter est amené en regard de la sortie (6) de gaz du dit appareil (4), le cas échéant en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils placés en parallèle sur la largeur du substrat et/ou successivement en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils (11, 4, 12) placés en série, par un système de convoyage (2) traversant un espace intérieur (31) délimité par un tunnel (3) ou un ensemble de capotage, isolé de l'atmosphère environnante, ledit tunnel ou ensemble étant raccordé de façon étanche audit appareil ou incluant le dit appareil.

20 14. Utilisation selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que l'on réalise un zonage de l'atmosphère de traitement rencontrée successivement par le substrat à traiter le long du convoyeur, de la façon suivante :

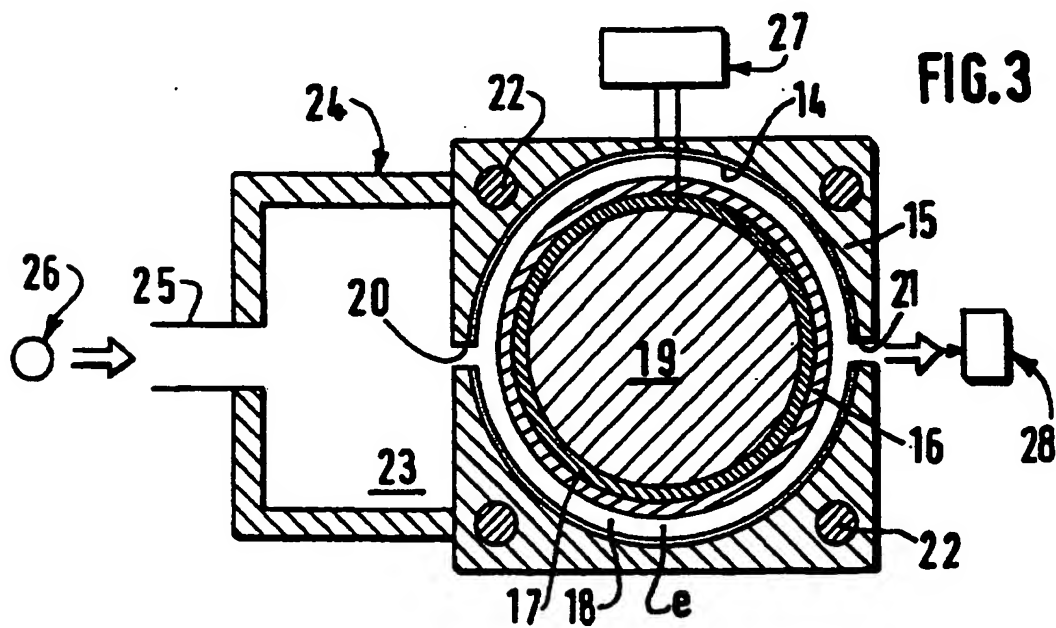
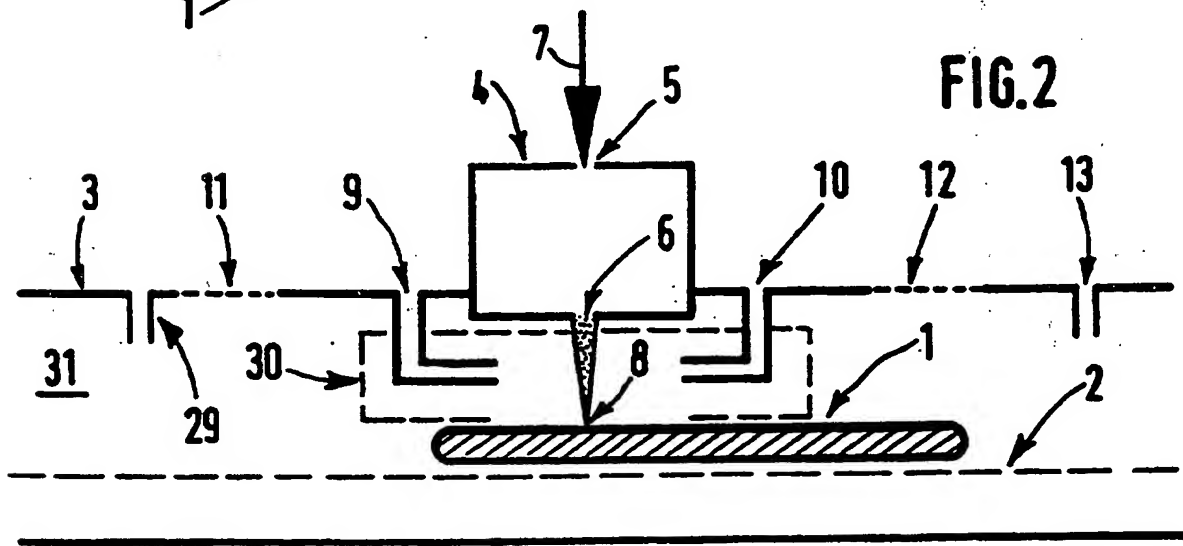
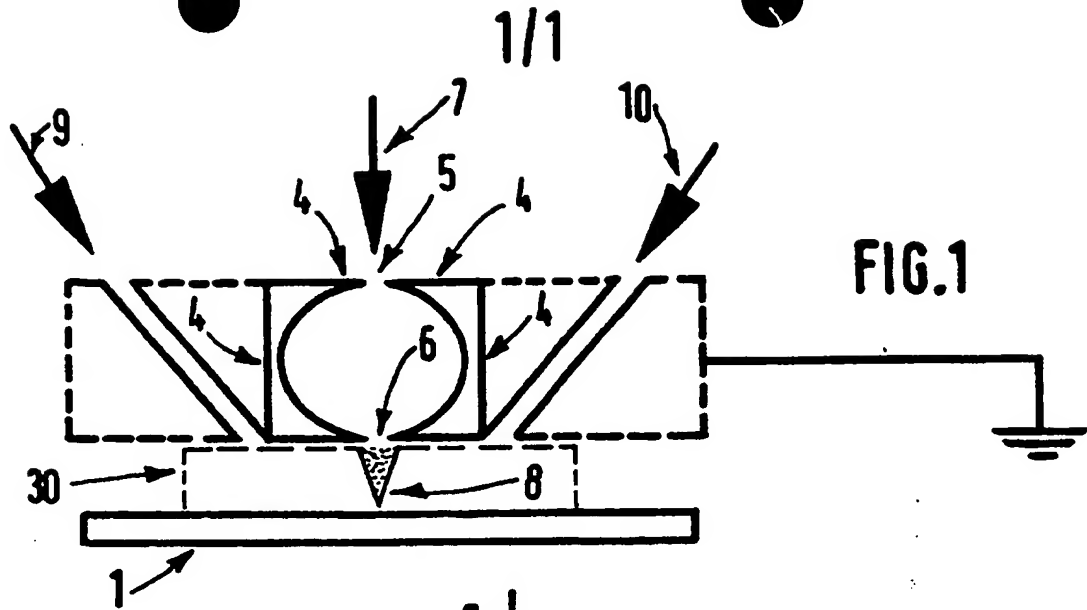
a) au moins un des dits appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables transforme un mélange gazeux initial différent de celui transformé par l'appareil le précédant dans le dit tunnel ou ensemble, et/ou

25 b) le mélange gazeux adjacent mis en oeuvre au niveau d'au moins un des dits appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables est différent de celui mis en oeuvre au niveau de l'appareil le précédant dans le dit tunnel ou ensemble.

15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que les étapes a) et b) ont lieu au niveau d'un même appareil.

30 16. Utilisation de l'atmosphère gazeuse obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans un laser excimere, caractérisée en ce que le dit mélange gazeux initial comprend au moins un gaz rare et en ce que le dit mélange gazeux adjacent comprend un des gaz du groupe constitué de SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>, les précurseurs du genre X<sub>2</sub>, où X est un atome d'halogène, du genre HX, où X est un atome d'halogène, et du genre RY des hydrocarbures halogénés, et le cas échéant un gaz rare.

35



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications numérotées de la demande originale
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-5 236 672 (C. M. NUNEZ ET AL.)  * colonne 2, ligne 28 - ligne 45 * * colonne 2, ligne 57 - colonne 3, ligne 30 * * revendication 1 *	1-4,8,9,11
X	US-A-3 458 258 (J.F.J.KRUGERS) * colonne 1, ligne 62 - colonne 2, ligne 62 * * revendication 1 *	1,2,5,7
X	JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, II LETTERS, vol.29, no.12, Décembre 1990, TOKYO JP pages L2341 - L2344, XP223076 N.SUZUKI ET AL. 'Planarized deposition of high-quality silicon dioxide film by photoassisted plasma CVD at 300 C using tetraethyl orthosilicate'	1,2,4,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 461 (C-0887) 22 Novembre 1991 & JP-A-03 197 684 (ANELVA CORP) 29 Août 1991 * abrégé *	1,2,4,12
X	US-A-3 540 851 (P.H.VREE ET AL.) * colonne 2, ligne 6 - ligne 24 * * revendications 1,4-12 *	1,2,5,7
A	US-A-4 891 247 (P.C.SHAMSHOIAN) * colonne 2, ligne 49 - colonne 3, ligne 2 *	12-15
	-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
6 Septembre 1994		Van der Poel, W
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un ou de plusieurs revendications ou articles-pas technologiques généraux O : divulgation non écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie en principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 120 (04.93) (FR/CH)

INSTITUT NATIONAL

de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
nationalFA 495728  
FR 9315110

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande actuelle
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, vol.QE-14, no.10, Octobre 1978, NEW YORK US pages 714 - 726 W.L.NIGHAN 'Plasma processes in electron-beam controlled rare-gas halide lasers'	1,16
A	US-A-4 774 062 (K.W.HEINEMANN) * colonne 1, ligne 56 - colonne 3, ligne 12 * * colonne 3, ligne 57 - colonne 4, ligne 60 * * revendications 1,6; figures *	1,3,4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (art.C.I.S)
Date d'établissement de la recherche		Rechercheur
6 Septembre 1994		Van der Poel, W
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un  autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'ensemble d'un ou de plusieurs revendications  ou à un autre plan technologique global  O : divulgation non écrite  P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie en principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure  à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date  de dépôt ou qu'à une date postérieure  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
270 2014 133 02.02 (P.O.C.I.S.)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**